

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.33>

Volume 2, Number 440 (2020), 129 – 137

UDC 541.13:669.537

IRSTI 31.15.35

A.B. Bayeshov¹, A.K. Mamyrbekova², M.K. Kassymova³,
A.D. Mamitova³, A.K. Mamyrbekova², O.N. Chechina⁴

¹D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;

²Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan, Kazakhstan;

³M. Auezov South Kazakhstan state university, Shymkent, Kazakhstan;

⁴Samara state technical university, Samara, Russia.

E-mail: bayeshov@mail.ru; aizhan.mamyrbekova@ayu.edu.kz; mahabbat_67@mail.ru;
a-mamitova@mail.ru; aigul.mamyrbekova@ayu.edu.kz; chechinao@yandex.ru

EFFECT OF SURFACTANTS ON THE REDUCTION OF LEAD(II) IONS ON LEAD ELECTRODE

Abstract. The effect high molecular weight water-soluble surfactants with different functional groups have on the electroreduction of lead(II) ions on a lead electrode in various electrolytes is studied. A copolymer of methacryloylaminophenol with acrylic acid, a leather waste hydrolyzate, and a copolymer of monoethanolamine with vinyl ether acetate are used as surfactants. The electrolytes that are used are 1 M KCl, KBr, KNO₃, HCOONa, NH₂SO₃H, 0.5 M Na₂SO₄, and 0.35 M Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O. It is shown that in 1.0 M KCl or KBr solutions, there is no inhibition of the electroreduction of lead(II) ions by the adsorption layers of surfactants. It is found that the inhibitory effect of polymers on the electroreduction of lead(II) ions in different background electrolytes increases in the order KCl > KBr > Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O > Na₂SO₄ > KNO₃ > HCOONa > NH₂SO₃H.

Key words: lead ions, electroreduction, surfactants, electrolyte, lead electrode, exchange current.

Introduction. Surfactants are widely used to improve the cathodic deposits of metals and alloys, to obtain coatings with desired physicochemical properties, and as additives to electrolytes for metal refining and corrosion inhibitors [1–3].

A great many studies have recently been devoted to the effect surfactants have on electrode processes. Most of them reflect the effect low-molecular compounds have on electrode processes, and only a few discuss the effects of high-molecular compounds [4–7].

In recent years, there has been growth of interest in studies on additions of water-soluble polymers with several functional groups with different properties, which provide high adsorption capacity on electrodes and have an appreciable effect on the electrode reactions [8, 9].

It is known that the presence of surfactants makes it difficult for electrode processes to proceed, as it produces an inhibitory effect explained by the blocking of the electrode's surface [10, 11]. The inhibitory effect of organic additives also depends on a number of other factors, including the composition of the electrolyte [12–15]. The inhibitory effect of the additive depends on the nature of the anions of the electrolyte, so it is impossible to predict continuation of the effect of inhibition in different electrolytes. If we know the general patterns of the effect organic substances have on the anions of a background electrolyte and their interaction with them, we can interpret the mechanism of electrode processes, and in some cases adjust the rate of electrochemical reactions [16–18].

Therefore, investigation of the electroreduction of metal ions on electrodes in the presence of polymer additives with several functional groups that provides the necessary physicochemical properties of the electrolyte (scattering power, viscosity, electric conductivity, etc.) is very important from both theoretical and practical viewpoints.

The aim of this work was to study the effect a number of organic compounds have on the rate of lead electroreduction on a lead electrode in electrolytes, in the presence of different anions of the background electrolyte.

Methods. The effects of a number of surfactants were studied: a copolymer of ethacryloylaminophenol with acrylic acid (CMAAP-AA) ($M_r = 15000-20000$), a hydrolyzate of leather industry waste (HLIW), and a monoethanolamine vinyl ether acetate copolymer (VEMEA) ($M_r = 50000-100000$). Electrolytes of the following composition were studied: 1 M KCl, KBr, KNO_3 , HCOONa, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, 0.5 M Na_2SO_4 , and 0.35 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

KCl and KBr were chosen as the background electrolytes, due to their strong adsorption activity. The accelerating effect halogen ions have on electrode processes is well known. $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and HCOONa were chosen from among the organic acids, since they are inert; the NO_3^- ion is a weakly adsorbable anion. It was of interest to use 1.0 M $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ as the background electrolyte for purposes of comparison against other electrolytes, since the inhibitory effect of the SO_3H^- ion in the presence of surfactants is strong. It was of particular interest to study Na_2SO_4 as the background electrolyte, since the SO_4^{2-} anion does not participate in adsorption. We studied the electrochemical behavior of lead(II) ions in the 0.067×10^{-2} to 1.33×10^{-2} wt % range of surfactant concentrations at 298–328 K. The kinetics of the discharge of lead(II) ions on a polycrystalline lead electrode was studied by measuring the polarization curves using a P-5827M potentiostat.

Results and discussions. Our studies of the electroreduction of lead(II) ions on a solid electrode against a background of 1.0 M KCl, 1.0 M KBr, 1.0 M KNO_3 and 0.35 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ showed surfactants had no effect on the discharge of lead ions(II). This was due to the high specific adsorption of halogen ions on the surface of a lead electrode, which can compete with the adsorption of adsorbate molecules. The result is that no inhibition is observed. The depolarizing effect halogen ions have on inhibition could be due to two phenomena. The first is the altered structure of the adsorption layer, caused by the adsorption of both halogen ions and surfactant molecules. The second is associated with the catalytic action of halogen ions; their low content in solution accelerates the electrode process.

Figure 1 shows the polarization curves of the electroreduction of lead(II) ions on a lead electrode against 0.5 M Na_2SO_4 with and without a surfactant at $T = 298$ K. Adding a surfactant to the solution greatly inhibits the discharge of lead(II) ions, which is apparent from the falling reduction current and a substantial increase in polarization. When the content of the surfactant in the solution is increased, the degree of inhibition grows and the drop in the limiting current becomes greater in the region of negative potentials. The polarization curves of the electroreduction of lead(II) ions in the presence of HLIW are N-shaped, which is characteristic of the discharge of lead(II) ions in the presence of nitrogen-containing surfactants.

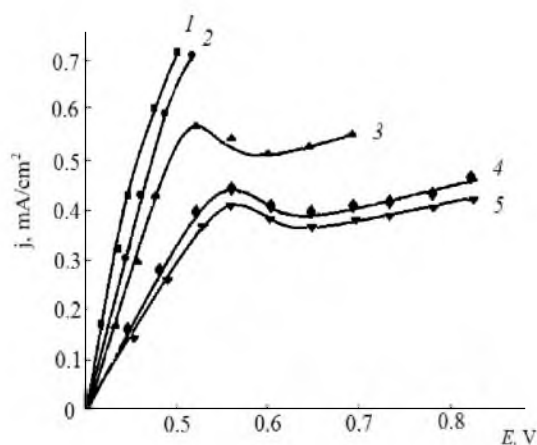


Figure 1 - Polarization curves for the electroreduction of lead(II) ions on a lead electrode obtained at $T = 298$ K on the background of 0.5 M Na_2SO_4 in the presence of surfactants and without them HLIW. $C_{\text{surf}} \times 10^3$, wt %: (1) 0.00, (2) 2.00, (3) 5.30, (4) 13.30

A similar study was conducted in the presence of CMAAP-AA and VEMEA. The introduction of polymer surfactants into the solution accelerates the electrode process. With increasing surfactant content

in the solution, the discharge of lead(II) ions accelerates. This is manifested in an increase in recovery currents and a decrease in polarization.

Polarization curves of lead(II) ion discharge in the HCOONa solution in the absence and presence of polymer surfactants at $T=298$ K indicate that the introduction of CMAAP-AA and VEMEA into the solution leads to inhibition of the lead(II) ion discharge process. With increasing concentration of additive CMAAP-AA and VEMEA in solution increases the slump of the limiting current and increases the polarization. With the increase in the content of these surfactants in solution inhibitory action CMAAP-AA and VEMEA diminished. In the case of HLIW the introduction of surfactant in the solution leads to inhibition of the process of discharge of ions of lead(II), accompanied by a reduction in currents reconstruction and zoom eniem polarization. With an increase in the concentration of the HLIW additive in the solution, the degree of inhibition increases, the decline of the limiting current increases.

In the presence of HLIW, a similar picture is observed in 1.0 M $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ and 1.0 M KNO_3 solutions. It should be noted that in the presence of CMAAP-AA and VEMEA in a solution of 1.0 M $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, the addition of copolymers leads to inhibition of the process, manifested in a decrease in the limiting reduction current. At the same time, there is a slight increase in polarization. With increasing concentration of surfactant additives in the solution, the degree of inhibition increases. However, at surfactant concentration above $1.33 \cdot 10^{-2}$ wt. % there is some weakening of the inhibitory effect of surfactants.

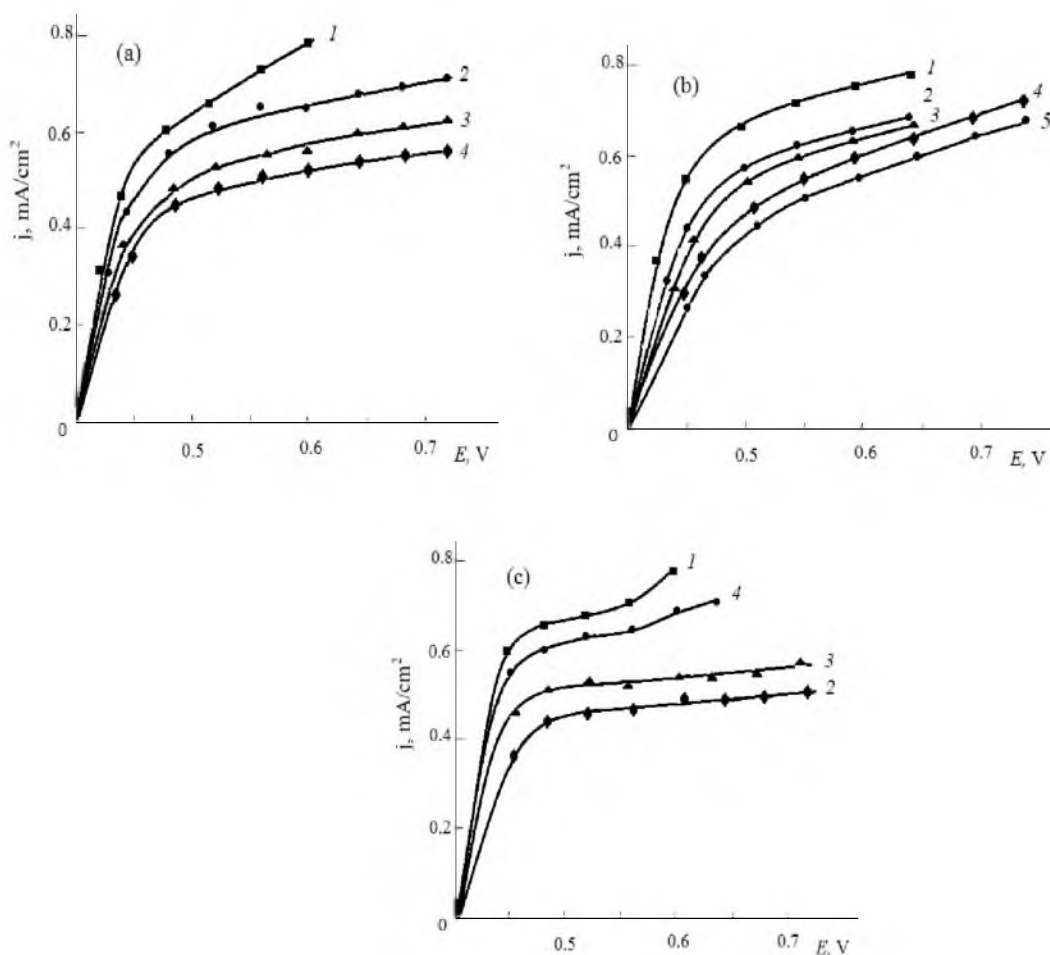


Figure 2 - Polarization curves for the electroreduction of lead(II) ions on a lead electrode obtained at $T = 298$ K on the background of 1.0 M HCOONa in the presence of surfactants and without them:

- (a) CMAAP-AA, $C_{\text{surf}} \times 10^3$, wt %: (1) 0.00, (2) 2.00, (3) 5.30, (4) 13.30.
 (b) HLIW, $C_{\text{surf}} \times 10^3$, wt %: (1) 0.00, (2) 2.00, (3) 5.30, (4) 6.70, (5) 13.30.
 (c) VEMEA, $C_{\text{surf}} \times 10^3$, wt %: (1) 0.00, (2) 2.00, (3) 5.30, (4) 6.70, (5) 13.30

The obtained polarization curves were analyzed as described in [19], and the dependences for the electroreduction of lead(II) ions were constructed:

$$\ln i / (1 - e^{(nF\eta/RT)}) - \eta$$

where i is the current density, n is the number of electrons transmitted, F is the Faraday constant, η is the overvoltage, R is the universal gas constant, and T is the absolute temperature. In the investigated region of polarization (figure 3), the dependences were linear and parallel to one another, testifying to the constant value of the transfer coefficient. The data are presented in table 1.

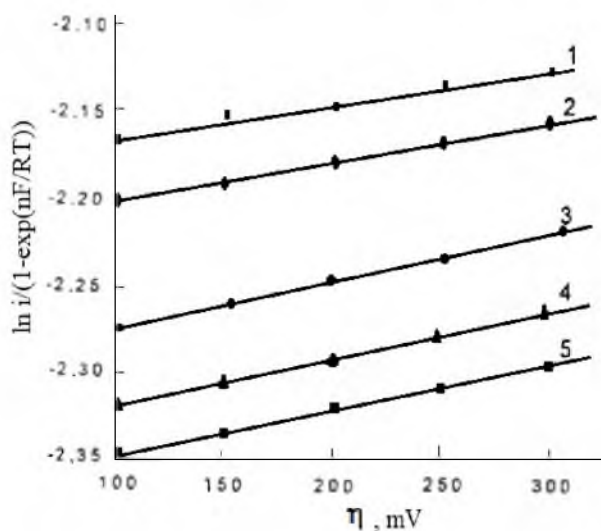


Figure 3 - Semi-logarithmic dependences of electroreduction of lead(II) ions at T=298 K in the absence and presence of HLIW. $C_{surf} \times 10^3$, wt %: 1 – 0.00; 2 – 2.00; 3 – 5.30; 4 – 6.70; 5 – 13.30

The data are presented in table 1.

Table 1 - Values of transfer coefficients α for electroreduction of lead ions (II) in various electrolytes in the presence of surfactants and without them at T=298 K

surfactants background	without surfactants	CMAAP-AA	HLIW	VEMEA
KNO ₃	0.33+0.01	0.33	0.33	0.33
NH ₂ SO ₃ H	0.62+0.01	0.62	0.62	0.62
HCOONa	0.22+0.01	0.22	0.22	0.22

The electroreduction of lead(II) ions proceeds in two stages:

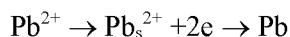


Table 2 - Exchange currents ($j_0 \times 10^3$, A/cm²) of the electroreduction of lead(II) ions in different electrolytes in the presence of CMAAP-AA at T = 298–328 K

Electrolyte	T, K	$C_{surf} \times 10^3$, wt %					
		0	2.0	4.0	5.3	7.0	13.3
1.0 M NH ₂ SO ₃ H	298	5.0	4.6	3.7	3.3	3.2	3.7
	308	5.1	5.4	5.3	4.4	3.9	3.8
	318	6.8	5.3	4.6	3.8	4.1	3.9
	328	6.3	6.3	4.2	4.7	4.7	4.7
1.0 M HCOONa	298	5.9	5.3	4.9	4.3	4.1	3.9
	308	6.4	5.9	5.7	5.6	5.8	5.7
	318	6.3	-	-	-	-	-
	328	6.7	-	-	-	-	-

The slowing of the electron transfer stage does not affect the adsorption of Pb^{2+} ions on the electrode. The constant transfer coefficient testifies to the uniform mechanism of the discharge of Pb^{2+} ions. Exchange currents j_0 for the discharge of lead ions(II) were calculated from dependences. The exchange currents ($j_0 \times 10^3$, A/cm²) of the electroreduction of lead(II) ions in different electrolytes in the presence of surfactants are given in tables 2,3.

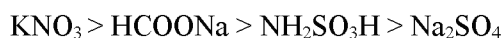
Table 3 - Exchange currents ($j_0 \times 10^3$, A/cm²) of the electroreduction of lead(II) ions in different electrolytes in the presence of VEMEA at T = 298–328 K

Electrolyte	T, K	$C_{\text{surf}} \times 10^3$, wt %					
		0	2.0	4.0	5.3	7.0	13.3
1.0 M $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	298	5.0	4.8	4.7	4.6	3.4	4.1
	308	5.4	4.9	4.8	4.7	4.5	4.5
	318	6.3	6.3	6.2	5.4	4.5	4.7
	328	6.3	6.4	5.9	5.8	4.8	4.8
1.0 M HCOONa	298	5.9	4.6	4.2	3.9	5.4	5.4
	308	6.4	5.4	5.4	5.2	5.1	7.0
	318	6.3	5.9	5.7	5.5	5.4	7.1
	328	6.7	6.9	6.2	5.9	5.5	7.4

Analysis of the data presented in the tables shows that depending on the background anion when there are no surfactants, the rate of the electroreduction of lead(II) ions slows in the order



Adding a surfactant lowers j_0 , indicating that this process is slowed. It should be noted that in a solution of 0.5 M Na_2SO_4 , the electroreduction of lead(II) ions is strongly inhibited in the presence of a surfactant. This is because an adsorption surfactant film forms on the electrode's surface. The inhibitory effect of the surfactant additive depends on the nature of the electrolyte anions and is enhanced in the presence of CMAAP-AA in the order



while with HLIW and VEMEA we have



The dependences obtained for the discharge of lead(II) ions with and without surfactants are linear and parallel to one another; i.e., the mechanism behind the inhibition of the electroreduction of lead(II) ions in the presence of surfactants at high temperatures remains unchanged.

The values of transfer coefficient α for the discharge of lead(II) ions at on a lead electrode remain constant. The constancy of α suggests that the mechanism of the discharge of lead(II) ions was not changed in the presence of surfactants. It is inhibited at the stage where depolarizer ions penetrate into the surface layer. The analysis of tables 2,3 shows that in solutions of 1.0 M $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ and 1.0 M HCOONa with increasing temperature the inhibitory effect of CMAAP-AA and VEMEA weakens. The inhibitory effect of HLIW persists at T=328 K. In solutions 1.0 M KNO_3 and 0.5 M Na_2SO_4 inhibition of electroreduction of lead ions (II) adsorption surfactant film is not observed.

A temperature-kinetic analysis of the polarization curves in the range T = 298–328 K with no surfactants was performed using the technique proposed in [20]. The temperature-kinetic curves for the discharge of lead ions(II) without surfactants and with surfactants are linear and independent of the overvoltage. Using these data, we calculated the effective energies of activation of the electroreduction of lead(II) ions in different electrolytes with and without surfactants. Our findings are listed in table 4.

Table 4 - Effective energy of activation (A_{eff} , kJ/mol) of the electroreduction of lead(II) ions in different electrolytes

Electrolyte	With no surfactants	CMAAP-AA	HLIW	VEMEA
$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	11.5	9.6	15.3	19.1
HCOONa	11.5	45.0	-47.5	6.8
KNO_3	11.5	-	2.3	-

Conclusion. Thus, the obtained experimental data allow to conclude that on the background of 1.0 M KCl, KBr 1.0, 0.35 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2O inhibition of the electroreduction of lead ions(II) adsorption of the surfactant film at the studied temperatures was observed.

In other cases, the rate of electrical recovery of lead ions (II) in dependence on surfactants decreases in a row:



Temperature studies show that the discharge of lead(II) ions in the presence of surfactants is inhibited at $T=328$ K. It was found that the inhibitory effect of polymers on the electrical recovery of lead(II) ions in electrolytes increases in the following sequence:



**А.Б. Башов¹, А.К. Мамырбекова², М.К. Касымова³,
А.Д. Мамитова³, А.К. Мамырбекова², О.Н. Чечина⁴**

¹Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан;

²Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан;

³М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан;

⁴Самара мемлекеттік техникалық университеті, Самара, Россия

ҚОРҒАСЫН ЭЛЕКТРОДЫНДА ҚОРҒАСЫН ИОНДАРЫН(II) ТОТЫҚСЫЗДАНУЫНА БЕТТІК-АКТИВТІ ЗАТТАРДЫҢ ӘСЕРІ

Аннотация. Беттік-активті заттар (БАЗ) металдардың катодты тұнбалары мен құймаларды жақсарту үшін, берілген физикалық-химиялық қасиеттері бар жабындыларды алу үшін, металдарды рафинирлеу электролиттеріне және коррозия ингибиторларына қоспалар ретінде кеңінен қолданылады.

Электродты процестеріне БАЗ-дың әсерін зерттеуге көптеген зерттеулер арналған, олардың көпшілігі төмен молекулалық қосылыстардың электродтық процестеріне әсерін және тек аз ғана жұмыстар саны - жоғары молекулалық қосылыстардың әсерін қарастырылған. Соңғы уақытта ғалымдардың назарын электродтарда жоғары адсорбциялық қабілетті қамтамасыз ететін және электродты реакцияларға елеулі әсер ететін, қасиеттері бойынша ерекшеленетін функционалдық топтары бар, суда еритін полимерлердің қоспалары бойынша зерттеулер қызықтырады. Электролиттің қажетті физико-химиялық қасиеттерін (шашырату қабілеті, тұтқырлығы, электрөткізгіштігі және т.б.) қамтамасыз ететін бірнеше функционалдық топтары бар полимерлік қоспалардың қатысуымен электродтарда металл иондарын электрототықсыздануы өте өзекті мәселе болып табылады, сонымен бірге теориялық және практикалық маңызы бар.

Әртүрлі функционалдық топтармен (акрил қышқылы бар метакрилоиламинофенолдың сополимері (АҚ-МАОФС), $M_n=15-20$ мың, былғары өнеркәсібі қалдықтарының гидролизаты (БӨҚГ) және моноэтанолламин винил эфирінің ацетатының сополимері (МЭАВЭ), $M_n=50-100$ мың) суда еритін жоғары молекулалы беттік-активті заттардың (БАЗ) аттас электродта қорғасын иондарының(II) әртүрлі электролиттерде электрототықсыздануына әсері зерттелді.

Жұмыста келесі электролиттер зерттелді: 1 M KCl, KBr, KNO_3 , HCOONa, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, 0.5 M Na_2SO_4 , 0.35 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Фондық электролит ретінде күшті адсорбциялық белсенділікке байланысты KCl және KBr таңдалған. Галоидты иондардың электродтық процестерге жеделдейтін әсері белгілі. $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCOONa органикалық қышқылдардан инертті болғандықтан таңдалған. NO_3^- ион аз адсорбцияланатын аниондарға жатады.

Фондық электролит ретінде басқа электролиттермен салыстыру үшін 1.0 M $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ зерттелген, өйткені БАЗ қатысуымен SO_3H^- ионның тежеуіш әсері үлкен. Анион SO_4^{2-} адсорбциялық белсенділігі төмен болғандықтан, фондық электролит ретінде Na_2SO_4 зерттеуі де белгілі бір қызығушылық тудырды.

Қорғасын иондарының(II) қорғасын электродында электрохимиялық қасиеттері қарастырылатын БАЗ-дың концентрация интервалында $6.7 \cdot 10^{-4} \div 1.33 \cdot 10^{-2}$ масс. % және температура 298-328 K аралығында зерттелді.

Эксперименталды нәтижелерді талдау кезінде қорғасын иондарының(II) электрототықсыздану жылдамдығы БАЗ болмаған кезде фонның анионына байланысты келесі қатар бойынша (барлық зерттелген температураларда) анықталды: $\text{HCOONa} > \text{KNO}_3 > \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 > \text{Na}_2\text{SO}_4$. АҚ-МАОФС қатысуымен зерттелген электролиттерде оның ингибирлеуші әсері келесі қатарда күшейтіледі: $\text{KNO}_3 > \text{HCOONa} > \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{Na}_2\text{SO}_4$. БӨҚГ қатысында келесі қатарға $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{KNO}_3 > \text{HCOONa} > \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ие.

Алынған тәжірибелік нәтижелер бойынша фон ретінде қарастырылған 1.0 M KCl, 1.0 KBr, 0.35 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ерітінділерде зерттелген температураларда адсорбциялық БАЗ пленкасымен қорғасын

иондарының электрототықсыздануының тежеуі байқалмайды. Қалған жағдайларда қорғасын(II) иондарының электрототықсыздану жылдамдығы БАЗ-ға байланысты келесі қатарда: БӨҚГ > АҚ-МАОФС > МЭАВЭ.

Температуралық зерттеулер қорғасын иондарының(II) разряды қарастырылатын БАЗ қатысуымен $T=328$ К кезінде де тежеуді көрсетеді. Электродтерде қорғасын иондарының(II) электрототықсыздануына полимерлердің ингибиторлық әсері келесі ретпен өседі: $KCl > KBr > Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O > Na_2SO_4 > KNO_3 > HCOONa > NH_2SO_3H$. Температура 298-328 К аралығында поляризациялық қисықтардың температура-лық-кинетикалық талдау жүргізілді. БАЗ қатысуында н қорғасын(II) иондар разрядының температуралық-кинетикалық қисықтар түзу сызықты болып келеді.

Электродтерде БАЗ қатысуында және қатысуысыз температура 298-328 К кезінде қорғасын (II) иондарының электрототықсыздану үшін ауысу коэффициенттерінің (α) шамалары есептелген.

Өртүрлі электродтерде БАЗ қатысуында және қатысуысыз температура 298-328 К кезінде қорғасын (II) иондарының электрототықсыздану үшін алмасу токтарының мәндері ($j_0 \cdot 10^3$ А/см²) есептелген.

Электродтерде БАЗ қатысуымен қорғасын(II) иондар разрядының тиімді активтендіру энергиясының шамалары есептелген. БАЗ қатысуымен үш негізгі жағдайды көрсетуге болады. Активтендіру энергиясы артады. Бұл құбылыс қосымша потенциалды кедергінің пайда болуын көрсетеді, яғни тежеудің активациялық механизмі орын алады. Активтендіру энергиясы азаяды, яғни қорғасын(II) иондарының разряды жеңілдетіледі. Активтендіру энергиясы теріс мәнге ие, температуралық-кинетикалық қисық кері тәуелділікке ие. Бұл, электрод бетін толтыру дәрежесінің өзгеруімен температураның жоғарылауы кезінде компенсациялық әсер құбылысымен байланысты.

Жұмыста зерттелген БАЗ қорғасын электродында адсорбцияланады және максималды адсорбция аймағы - 0.4 ÷ -1.0 В интервалында орналасқан. Қорғасынның нөлдік зарядының потенциалы $E_{q=0} = -0.56$ В, ал тепе-теңдік потенциалы $E_p = -0.126$ В тең. БАЗ қатысуысыз қорғасын(II) иондарының разряды электродтың оң зарядталған бетінде өтеді.

Түйін сөздер: қорғасын иондары, электрототықсыздану, беттік-активті заттар, электродит, қорғасын электроды, алмасу тогы.

**А.Б. Бәшөв¹, А.К. Мамырбекова², М.К. Қасымова³,
А.Д. Мамитова³, А.К. Мамырбекова², О.Н. Чечина⁴**

¹Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан;

²Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясауи, Туркестан, Казахстан;

³Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент;

⁴Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ СВИНЦА(II) НА СВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Аннотация. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) нашли широкое применение для улучшения катодных осадков металлов и сплавов, получения покрытий с заданными физико-химическими свойствами, в качестве добавок в электролиты рафинирования металлов и ингибиторов коррозии.

Изучению действия ПАВ на электродные процессы посвящено большое количество исследований, большинство из которых отражает влияние на электродные процессы низкомолекулярных соединений и только незначительное число работ - действие высокомолекулярных соединений. В последнее время все большее внимание ученых привлекают исследования по добавкам водорастворимых полимеров с несколькими различающимися по свойствам функциональными группами, которые обеспечивают высокую адсорбционную способность на электродах и оказывают заметное влияние на электродные реакции. Электровосстановление ионов металлов на электродах в присутствии полимерных добавок с несколькими функциональными группами, которое обеспечивает необходимые физико-химические свойства электролита (рассеивающая способность, вязкость, электропроводность и др.) очень актуально и имеет как теоретическое, так и практическое значение.

Исследовано влияние высокомолекулярных, растворимых в воде поверхностно-активных веществ (ПАВ) с различными функциональными группами (сополимер метакрилоиламинофенола с акриловой кислотой, $M_n=15-20$ тыс, гидролизат отходов кожевенной промышленности и сополимер ацетата винилового эфира моноэтаноламина, $M_n=50-100$ тыс.) на электровосстановление ионов свинца(II) на одноименном электроде в различных электролитах.

Исследованы электролиты следующего состава: 1 М КСl, КВr, КNО₃, НСOONa, NH₂SO₃H, 0.5 М Na₂SO₄, 0.35 М Na₃C₆H₅O₇·2H₂O. В качестве фонового электролита выбраны КСl и КВr ввиду сильной адсорбционной активности. Известно ускоряющее действие галоидных ионов на электродные процессы.

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCOONa выбраны потому, что являются инертными из числа органических кислот. NO_3^- ион относится к малоадсорбирующимся анионам.

В качестве фонового электролита изучен 1.0 М $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ для сравнения с другими электролитами, так как тормозящее действие SO_3H^- иона в присутствии ПАВ велико. Определенный интерес представляло также изучение Na_2SO_4 в качестве фонового электролита, так как анион SO_4^{2-} адсорбционно малоактивен.

Исследовано электрохимическое поведение ионов свинца(II) на свинцовом электроде в присутствии выбранных ПАВ в области концентрации $6.7 \cdot 10^{-4} \div 1.33 \cdot 10^{-2}$ масс. % в интервале температур $T = 298-328$ К.

Анализ экспериментальных данных показывает, что скорость электровосстановления ионов свинца(II) в зависимости от аниона фона в отсутствие ПАВ убывает в ряду (при всех исследованных температурах): $\text{HCOONa} > \text{KNO}_3 > \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 > \text{Na}_2\text{SO}_4$. В присутствии СМАОФ-АК его ингибирующее действие в исследованных электролитах усиливается в следующем ряду: $\text{KNO}_3 > \text{HCOONa} > \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{Na}_2\text{SO}_4$, в случае ГОКП имеет вид: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{KNO}_3 > \text{HCOONa} > \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение, что на фоне 1.0 М KCl , 1.0 KBr , 0.35 М $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ингибирования электровосстановления ионов свинца(II) адсорбционной пленкой ПАВ при изученных температурах не наблюдается. В остальных случаях скорость электровосстановления ионов свинца(II) в зависимости от ПАВ убывает в ряду: $\text{ГОКП} > \text{СМАОФ-АК} > \text{ВЭМЭА}$.

Температурные исследования показывают, что разряд ионов свинца(II) в присутствии полученных ПАВ ингибируется и при $T=328$ К. Установлено, что ингибирующее действие полимеров на электровосстановление ионов свинца(II) в электролитах возрастает в следующей последовательности: $\text{KCl} > \text{KBr} > \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{KNO}_3 > \text{HCOONa} > \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Проведен температурно-кинетический анализ поляризационных кривых для интервала температур $T=298-328$ К. Температурно-кинетические кривые разряда ионов свинца(II) в присутствии ПАВ прямолинейны.

Установлены величины коэффициентов переноса α для электровосстановления ионов свинца (II) в различных электролитах в отсутствие и в присутствии ПАВ при $T=298-328$ К.

Рассчитаны величины токов обмена ($j_0 \cdot 10^3$ А/см²) для электровосстановления ионов свинца(II) в различных электролитах в отсутствие и в присутствии ПАВ при $T=298-328$ К.

Определены величины эффективной энергии активации разряда ионов свинца(II) в присутствии ПАВ в различных электролитах. В присутствии ПАВ можно выделить три основных случая. Энергия активации возрастает. Увеличение $A_{\text{эфф}}$ свидетельствует о возникновении дополнительного потенциального барьера, т.е. имеет место активационный механизм торможения. Энергия активации уменьшается, т.е. облегчается разряд ионов свинца(II). Энергия активации имеет отрицательное значение, температурно-кинетическая кривая имеет обратную зависимость. Это, вероятно, связано с явлением компенсационного эффекта при повышении температуры с изменением степени заполнения поверхности электрода. Изученные нами ПАВ адсорбируются на свинцовом электроде и область максимальной адсорбции находится в интервале $-0.4 \div -1.0$ В. Потенциал нулевого заряда свинца $E_{q=0} = -0.56$ В, а равновесный потенциал $E_p = -0.126$ В. Разряд ионов свинца(II) в отсутствие ПАВ протекает на положительно заряженной поверхности электрода.

Ключевые слова: ионы свинца, электровосстановление, поверхностно-активные вещества, электролит, свинцовый электрод, ток обмена.

Information about authors

Bayeshov A.B. – Doctor of Chemistry, Professor, academician of NAS RK, D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry, 87017741973, Almaty, Shevchenko street, 28, bayeshov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4482-9430>;

Mamyrbekova Aizhan – candidate of chemical science, associate professor, Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University, Medicine Faculty, 87029244575, Turkistan, B. Sattarkhanov avenue, 29, aizhan.mamyrbekova@ayu.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0003-2798-9755>;

Kassymova M.K. – candidate of chemical science, associate professor, M. Auezov South Kazakhstan state university, Textile and Food Engineering higher school, 87784680233, Shymkent, Tauke khan avenue, 5, mahabbat_67@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4789-7148>;

Mamitova A.D. – candidate of technical science, associate professor, M. Auezov South Kazakhstan state university, Department of Biotechnology, 87057179333, Shymkent, Tauke khan avenue, 5, a-mamitova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4582-9743>;

Mamyrbekova Aigul – candidate of chemical science, associate professor, Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University, Medicine Faculty, 87017741973, Turkistan, B. Sattarkhanov avenue, 29, aigul.mamyrbekova@ayu.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-4482-9430>;

Olga N. Chechina – Doctor of chemistry sciences, professor of Chair of Food Production Technology and Perfumery-Cosmetic Products, Samara State Technical University, Samara, Russia, Samara, Russia, chechinao@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-8974-5223>

REFERENCES

- [1] Damaskin BB, Petryy OA, Tsirlina GA (2006) *Electrochemistry*. Chemistry: ColosS, Moscow. ISBN 5–98109–011–1 (in Russ.).
- [2] Tufa, LT, Siraj K, Soreta TR (2013) Electrochemical determination of lead using bismuth modified glassy carbon electrode, *Russ J Electrochem*, 49: 59–66. DOI:10.1134/S1023193512090121 (in Eng.).
- [3] Kuznetsov VV, Skibina LM, Geshele SV (2003) Lead Electroplating from Sulfate Electrolytes Containing Crown Ethers, *Protection of Metals* 39:145–149. DOI:10.1023/A:1022994827528 (in Eng.).
- [4] Loshkaryov MA, Loshkaryov YM Some trends in the influence of surface-active substances on electrode processes Some trends in the influence of surface-active substances on electrode processes, *Surface Technology*, 6:397–408. DOI:10.1016/0376-4583(78)90010-9 (in Eng.).
- [5] Demeev BB, Dauletbay A, Nauryzbaev MK (2016) The Effect of Organic Surface-Active Additives Upon the Kinetics of Electrodeposition of Ultrafine Copper Powder, *Chem Eng Trans*, 47: 211–216. DOI: 10.3303/CET1647036 (in Eng.).
- [6] Nekrasov LN, Vykhotseva LN, Korotayeva LM, Gulyai VP The ambident behaviour of aromatic carbonyl compounds in the reaction of electrochemical dimerization, *J. Electroanal. Chem.*, 138:177–183. DOI: 10.1016/0022-0728(82)87137-4 (in Eng.).
- [7] Nieszporek J (2014) The Inhibiting or Accelerating Effect of Different Surfactants on Electroreduction of Zn²⁺, *S Afr J Chem.*, 67: 1–5 (in Eng.).
- [8] Ivonina TA (2010) Investigation of the effect of a high-frequency electromagnetic field on the electrochemical behavior of heavy metal ions in the presence of surfactants, *Russ J Electrochem*, 310: 18–328 (in Russ.).
- [9] Dalbanbay A, Nefedov A, Nurmanova R, Nauryzbaev M (2017) Study of the influence of surface-active substances on the initial stage of copper electrodeposition, *Chemical Bulletin of Kazakh National University*, 4:12–19. DOI: 10.15328/cb890 (in Russ.).
- [10] Joseph MJ (1982) Effect of surface active compounds on the redox reactions of some electroactive species, *Ind J Chem*, 23: 145–152. DOI: 10.3390/s100605308 (in Eng.).
- [11] Muller E, Emous H, Porfler H, Lipkowsky JJ, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 142: 39 (in Eng.).
- [12] Kozybaev AK, Tusupova BB, Abdikarimova AD (2014) Electrochemical Reduction of Cadmium Ions(II) on Cadmium Electrode in the Presence of Polymeric Surfactants at different Temperatures, *Advances in Environmental Biology*, 8(16):252–257.
- [13] Carla Gouveia-Caridade, Christopher MA Brett (2006) The influence of Triton-X-100 surfactant on the electroanalysis of lead and cadmium at carbon film electrodes – An electrochemical impedance study, *J Electroanal Chem*, 592: 113–120. DOI: 10.1002/elan.200603482
- [14] Drweesh MA (2004) Effect of surfactants on the removal of copper from waste water by cementation, *Alexandria Engineering Journal*, 43: 917–925 (in Eng.).
- [15] Kasymova MK, Bayeshov AB, Zhylysbayeva GN, Mamyrbekova AK, Chechina ON (2018) Kinetic researches and electrochemical behaviour of lead at polarization alternating current, *Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*, 6, 376: 139 – 146. <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1467.37> (in Eng.).
- [16] Bayeshov A, Abijanova DA, Abduvalieva UA, Zhurinov M (2019) Study of electrochemical properties of copper in solution of sulphuric acid with copper(II) ions and titan through potentiodynamic polarized curve, *Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*, 2, 378: 241 – 248. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1467.62> (in Eng.).
- [17] Edgar Nagles, Verónica Arancibia, Roxana Ríos, Carlos Rojas (2012) Simultaneous Determination of Lead and Cadmium in the Presence of Morin by Adsorptive Stripping Voltammetry with a Nafion–Ionic Liquid–coated Mercury Film Electrode, *Int J Electrochem Sci*, 7: 5521 – 5533 (in Eng.).
- [18] Ádám Golcs, Viola Horváth, Péter Huszthy and Tünde Tóth Fast (2018) Potentiometric Analysis of Lead in Aqueous Medium under Competitive Conditions Using an Acridono–Crown Ether Neutral Ionophore, *Sensors*, 18: 1407. DOI:10.3390/s18051407 (in Eng.).
- [19] Mamyrbekova Aigul, Kassymova MK, Mamyrbekova Aizhan (2019) Effect of pH on the Electroreduction of Cadmium(II) and Lead(II) Ions on Electrodes in the Presence of Surfactants, *Russ J Phys Chem*, 93: 442–446. DOI: 10.1134/S0036024419030129 (in Eng.).
- [20] Kassymova MK, Nauryzbaev MK, Mamyrbekova Aigul, Zhylysbayeva GN, Mamyrbekova Aizhan (2019) Effect of Surfactants on the Reduction of Cadmium(II) Ions on Cadmium Electrode, *Russ J Phys Chem*, 93: 980–985. DOI: 10.1134/S0036024419050170 (in Eng.).